

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Bibliographic Information

Production of monodisperse gel-like anion exchangers. Podszun, Wolfgang; Klipper, Roland; Martin, Georg; Halle, Olaf; Struver, Werner; Mitschker, Alfred; Seidel, Rudiger; Feistel, Lothar. (Bayer Aktiengesellschaft, Germany). Eur. Pat. Appl. (2000), 11 pp. CODEN: EPXXDW EP 1000660 A1 20000517 Designated States R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, SI, LT, LV, FI, RO. Patent written in German. Application: EP 99-120966 19991103. Priority: DE 98-19852666 19981116. CAN 132:335595 AN 2000:335043 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
EP 1000660 1999-120966	A1 19991103	20000517	EP
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, SI, LT, LV, FI, RO			
DE 19852666 1998-19852666	A1 19981116	20000518	DE
JP 2000140653 1999-316831	A2 19991108	20000523	JP
MX 9910230 1999-10230	A 19991108	20000531	MX
KR 2000047636 1999-50504	A 19991115	20000725	KR
<u>Priority Application</u>			
DE 1998-19852666	A	19981116	

Abstract

The title exchangers, with good stability and purity, are prepared by swelling suspensions of seed polymers in continuous aq. phases with mixts. of vinyl monomers, crosslinkers, and radical initiators, polymerizing the monomer mixt. in the seed polymer, and functionalizing the resulting copolymer by chloromethylation/amination. A microencapsulated seed polymer (prepared from

97.9 parts styrene and 1.0 part divinylbenzene) was stirred (416.9 g) with H₂O 1100, B(OH)₃ 3.6, and NaOH 1 at room temp. while 713.4 g styrene, 56 g divinylbenzene and 6.3 g Bz₂O₂ were added over 30 min, stirred for 60 min, mixed with 2.4 g Me hydroxyethyl cellulose, and heated at 63° for 11 h and 95° for 2 h to give 1150 g copolymer with particle size 370 μm.

Chloromethylating this polymer and treating 283.4 g (dry basis, Cl content 18.8%) product with 276.6 g 40.4% aq. Me₃N at 70-80° gave 1208 mL anion exchanger beads with fraction of perfect beads 98 and 94% before and after, resp., swelling stability testing.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 000 660 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int. Cl.⁷: **B01J 41/14**, C08F 257/00,
C08F 291/00

(21) Anmeldenummer: 99120966.9

(22) Anmeldetag: 03.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.11.1998 DE 19852666

(71) Anmelder:
Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Podszun, Wolfgang, Dr.
51061 Köln (DE)

- Klipper, Roland, Dr.
50933 Köln (DE)
- Martin, Georg, Dr.
40764 Langenfeld (DE)
- Halle, Olaf, Dr.
51061 Köln (DE)
- Strüver, Werner, Dr.
51375 Leverkusen (DE)
- Mitschker, Alfred, Dr.
51519 Odenthal (DE)
- Seidel, Rüdiger, Dr.
51375 Leverkusen (DE)
- Feistel, Lothar
04509 Delitzsch (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung monodisperser gelförmiger Anionenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit ausgehend von einem Perlpolymerisat mit einem Quellungsindex von 2,5 bis 7,5 und mit einem Gehalt an nicht verdampfbaren, löslichen Anteilen von weniger als 1 Gew.-%.

EP 1 000 660 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit.

5 **[0002]** In jüngster Zeit haben Ionenaustauscher mit möglichst einheitlicher Teilchengröße (im folgenden „monodispers“ genannt) zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil bei vielen Anwendungen aufgrund der günstigeren hydrodynamischen Eigenschaften eines Austauscherbettes aus monodispersen Ionenaustauschern wirtschaftliche Vorteile erzielt werden können. Monodisperse Ionenaustauscher können durch Funktionalisieren von monodispersen Perlpolymerisaten erhalten werden.

10 **[0003]** Eine der Möglichkeiten, monodisperse Perlpolymerisate herzustellen, besteht im sogenannten seed/feed-Verfahren, wonach ein monodisperses Polymerisat („Saat“) im Monomer gequollen und dieses dann polymerisiert wird. Seed/feed-Verfahren werden beispielsweise in den EP-A-0 098 130 und EP-A-0 101 943 beschrieben.

15 **[0004]** Die bei Seed-Feed-Verfahren eingesetzten Saatpolymere sollen einen hohen Quellungsindex aufweisen, damit sie beim seed/feed-Verfahren eine große Menge des zugesetzten Monomeren aufnehmen können. Als Quellungsindex (QI) ist der Quotient aus dem Volumen des gequollenen Polymeren und dem Volumen des nicht gequollenen Polymeren definiert. Der Quellungsindex läßt sich in bekannter Weise durch den Gehalt an Vernetzer steuern: niedrige Vernetzergehalte führen zu hohen Quellungsindices und umgekehrt. So weisen beispielsweise Styrolpolymerisate, die mit 0,8 bis 2,0 Gew.-% Divinylbenzol vernetzt sind, Quellungsindices von 8 bis 2,5 in Toluol auf. Niedrig vernetzte Saatpolymerisate haben allerdings einen recht hohen Anteil an nicht vernetzten, löslichen Polymeren. Dieser Anteil an nicht vernetzten, löslichen Polymeren im Saatpolymerisat ist in mehrfacher Hinsicht unerwünscht:

1. Die Polymerisation der gequollenen Saat kann dadurch gestört werden, daß die durch das zugesetzte Monomer aus der Saat herausgelösten Polymeranteile Verklebungen der Partikel untereinander verursachen.

25 2. Die Funktionalisierung zur Herstellung der Anionenaustauscher kann dadurch erschwert werden, daß die herausgelösten Polymeranteile in den zur Funktionalisierung eingesetzten Reaktionslösungen angereichert werden.

3. Die Anionenaustauscher können erhöhte Mengen an löslichen Polymeren enthalten, was zu einem unerwünschten Ausbluten (leaching) der Ionenaustauscher führen kann.

30 **[0005]** Ein weiteres Problem der bekannten Anionenaustauscher besteht in ihrer nicht immer ausreichenden mechanischen und osmotischen Stabilität. So können Anionenaustauscherperlen bei der Herstellung oder bei ihrer Verwendung durch auftretende mechanische oder osmotischen Kräfte zerbrechen. Für alle Anwendungen von Anionenaustauschern gilt, daß die in Perlform vorliegenden Austauscher ihren Habitus behalten müssen und nicht während der Anwendung teilweise oder auch gänzlich abgebaut werden oder in Bruchstücke zerfallen dürfen. Bruchstücke und Perlpolymerisatsplitter können während der Anwendung in die zu reinigenden Lösungen gelangen und diese selbst verunreinigen. Ferner ist das Vorhandensein von geschädigten Perlpolymerisaten für die Funktionsweise der in Säulenverfahren eingesetzten Ionenaustauscher selbst ungünstig. Splitter führen zu einem erhöhten Druckverlust des Säulensystems und vermindern damit den Durchsatz an zu reinigender Flüssigkeit durch die Säule.

40 **[0006]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit.

[0007] Unter Reinheit im Sinne der vorliegenden Erfindung ist in erster Linie gemeint, daß die Anionenaustauscher nicht ausbluten. Das Ausbluten äußert sich in einem Anstieg der Leitfähigkeit von mit dem Ionenaustauscher behandeltem Wasser.

45 **[0008]** Es wurde nun gefunden, daß monodisperse gelförmige Anionenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit durch ein Saat-Zulauf-Verfahren unter Verwendung von Polymerisaten mit hoher Quellbarkeit bei niedrigem Gehalt an löslichen Polymeranteilen erhalten werden können.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

- 50
- a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wäßrigen Phase,
 - b) Quellen des Saatpolymerisates in einem Monomergemisch aus Vinylmonomer, Vernetzer und Radikalstarter,
 - 55 c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
 - d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Chlormethylierung und anschließende Aminierung,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat mit einem Quellungsindex von 2,5 bis 7,5 (gemessen in Toluol) und mit einem Gehalt an nicht verdampfenden, löslichen Anteilen (gemessen durch Extraktion mit Tetrahydrofuran) von weniger als 1 Gew.-% ist.

[0010] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat, hergestellt aus

i) 96,5 bis 99,0 Gew.-% Monomer,

ii) 0,8 bis 2,5 Gew.-% Vernetzer und

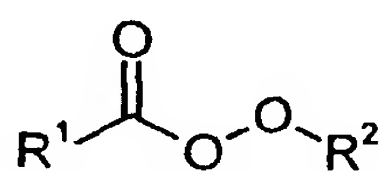
iii) 0,2 bis 1,0 Gew.-% aliphatischer Peroxyester als Polymerisationsinitiator,

verwendet.

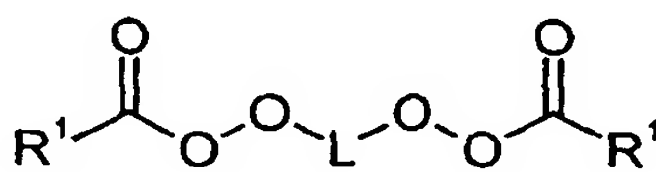
[0011] Monomere (i) zur Herstellung des Saatpolymerisates sind Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung pro Molekül. Bevorzugte Verbindungen dieser Art umfassen aromatische Monomere wie beispielsweise Vinyl- und Vinylidenderivate des Benzols und des Naphthalins, wie beispielsweise Vinyl-naphthalin, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrole, vorzugsweise Styrol, sowie nicht-aromatische Vinyl- und Vinylidenverbindungen, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₈-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylacetat sowie Gemische aus diesen Monomeren. Vorzugsweise werden die nicht-aromatischen Monomeren in untergeordneten Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf aromatische Monomere, verwendet. In den meisten Fällen wird man jedoch ausschließlich aromatische Monomere verwenden.

[0012] Als Vernetzer ii) sind Verbindungen geeignet, die zwei oder mehr, vorzugsweise zwei bis vier radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthalten. Beispielhaft seien genannt: Divinylbenzol, Divinyltoluol, Trivinylbenzol, Divinylnaphthalin, Trivinylnaphthalin, Diethylenglycoldivinylether, Octadien-1,7, Hexadien-1,5, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Allylmethacrylat und Methylen-N,N'-bisacrylamid. Divinylbenzol wird als Vernetzer bevorzugt. Für die meisten Anwendungen sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthalten, ausreichend.

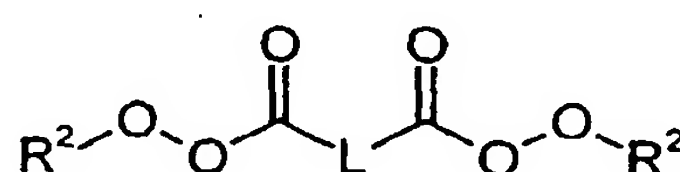
[0013] Aliphatische Peroxyester iii) zur Herstellung von Saatpolymerisaten entsprechen den Formeln I, II oder III



Formel I



Formel II



Formel III

worin

R¹ für einen Alkylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest mit bis zu 20 C-Atomen steht,

R² für einen verzweigten Alkylrest mit 4 bis 12 C-Atomen steht und

L für einen Alkylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen Cycloalkylenrest mit bis zu 20 C-Atomen steht.

[0014] Bevorzugte aliphatische Peroxyester gemäß Formel I sind z.B.

tert.-Butylperoxyacetat,
tert.-Butylperoxyisobutyrat,
tert.-Butylperoxypivalat,
tert.-Butylperoxyoctoat,
tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat,
tert.-Butylperoxyneodecanoat,
tert.-Amylperoxyneodecanoat,
tert.-Amylperoxypivalat,
tert.-Amylperoxyoctoat,
tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat und

tert.-Amylperoxyneodecanoat.

[0015] Bevorzugte aliphatische Peroxyester gemäß Formel II sind z.B.

5 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan,
2,5-Dipivaloyl-2,5-dimethylhexan und
2,5-Bis(2-neodecanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan.

[0016] Bevorzugte aliphatische Peroxyester gemäß Formel III sind z.B.

10 Di-tert.-butylperoxyazelat und
Di-tert.-amylperoxyazelat.

[0017] Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden.

[0018] In einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Saatpolymerisat mikroverkapselt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, die Komponenten zur Herstellung des Saatpolymerisates (Monomer (i), Vernetzer (ii) und aliphatischer Peroxyester als Polymerisationsinitiator (III)) mikrozuverkapseln und die mikroverkapselten Partikel zum Saatpolymerisat auszuhärten.

20 **[0019]** Für die Mikroverkapselung kommen die für diesen Einsatzzweck bekannten Materialien in Frage, insbesondere Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe. Als natürliches Polyamid ist Gelatine besonders gut geeignet. Diese kommt insbesondere als Koazervat und Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine und synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von z.B. Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie z.B. Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden. Die Verkapselung von Monomertröpfchen beispielsweise mit Gelatine, gelatinehaltigen Koazervaten und gelatinehaltigen Komplexkoazervaten, wird in EP-A-0 046 535 eingehend beschrieben. Die Methoden der Verkapselung mit synthetischen Polymeren sind an sich bekannt. Gut geeignet ist beispielsweise die Phasengrenzflächenkondensation, bei der eine im Monomertröpfchen gelöste Reaktivkomponente (z.B. ein Isocyanat oder ein Säurechlorid) mit einer zweiten in der wäßrigen Phase gelösten Reaktivkomponente (z.B. einem Amin) zur Reaktion gebracht wird. Die Mikroverkapselung mit gelatinehaltigem Komplexkoazervat ist bevorzugt.

30 **[0020]** Die Polymerisation (Aushärtung) der mikroverkapselten Tröpfchen aus Monomer(i), Vernetzer (ii) und aliphatischer Peroxyester (iii) zum Saatpolymerisat erfolgt in wässriger Suspension, wobei es vorteilhaft ist, einen in der wäßrigen Phase gelösten Inhibitor einzusetzen. Als Inhibitoren kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit und Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethylhydroxylamin und Isopropylhydroxylamin. Resorzin wird als Inhibitor bevorzugt. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 bis 1000, vorzugsweise 10 bis 500, besonders bevorzugt 20 bis 250 ppm, bezogen auf die wäßrige Phase.

[0021] Das Saatpolymerisat wird nach der Polymerisation aus der wäßrigen Suspension isoliert und getrocknet, vorzugsweise auf einen Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-%.

45 **[0022]** Die Teilchengröße des Saatpolymerisates beträgt 5 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 400 µm, besonders bevorzugt 100 bis 300 µm. Die Form der Teilchengrößenverteilungskurve muß der des gewünschten Anionenaustauschers entsprechen. Zur Herstellung eines engverteilten bzw. monodispersen Ionenaustauschers wird demnach ein engverteiltes bzw. monodisperses Saatpolymerisat verwendet.

[0023] Das getrocknete Saatpolymerisat wird in einer wäßrigen Phase suspendiert, wobei das Verhältnis von Polymerisat und Wasser zwischen 2:1 und 1:20 liegen kann. Bevorzugt wird 1:2 bis 1:10. Die Anwendung eines Hilfsmittels, z.B. eines Tensides oder eines Schutzkolloides ist nicht notwendig. Das Suspendieren kann z.B. mit Hilfe eines normalen Rührers erfolgen, wobei niedrige bis mittlere Scherkräfte angewendet werden.

[0024] Zu dem suspendierten Saatpolymerisat wird eine Mischung aus Monomer (a), Vernetzer(aa) und Radikalstarter (aaa) („feed“) hinzugegeben.

55 **[0025]** Als Monomer (a) sind die bereits früher genannten Monomere (i), nämlich Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol, alpha-Methylstyrol, Chlorstyrol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, sowie Gemische aus diesen Monomeren geeignet. Bevorzugt wird Styrol.

[0026] Als Vernetzer (aa) seien Divinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylaphtalin, Diethylenglycoldivinylether, Octadien-1,7, Hexadien-1,5, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tri-

methyolpropantrimethachrylat, Allylmethacrylat und Methylen-N,N'-bisacrylamid. Divinylbenzol wird bevorzugt. Für die meisten Anwendungen sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthalten, ausreichend.

[0027] Der Gehalt an Vernetzer im Monomergemisch beträgt 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%.

5 [0028] Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Radikalstarter (aaa) sind z.B. Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis(p-chlorbenzoylperoxid), Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoctoat, 2,5-Bis(2-ethyl-hexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan und tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, desweiteren Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) und 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril). Die Radikalstarter werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Mischungen aus Monomer (a) und Vernetzer
10 (aa), angewendet.

[0029] Das Verhältnis von Saatpolymerisat zu zugesetzter Mischung (seed/feed-Verhältnis) beträgt im allgemeinen 1:0,5 bis 1:20, vorzugsweise 1:0,75 bis 1:10, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:5. Die zugesetzte Mischung quillt in das Saatpolymerisat ein. Die maximale feed-Menge, die von der Saat vollständig aufgenommen wird, hängt in starkem Maße vom Vernetzergehalt der Saat ab. Bei gegebener Teilchengröße des Saatpolymerisates läßt sich durch das
15 seed/feed-Verhältnis die Teilchengröße des entstehenden Copolymerisates bzw. des Ionenaustauschers einstellen.

[0030] Die Polymerisation des gequollenen Saatpolymerisats zum Copolymerisat erfolgt in Anwesenheit eines oder mehrerer Schutzkolloide und gegebenenfalls eines Puffersystems. Als Schutzkolloide sind natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie z.B. Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern. Sehr gut geeignet sind auch
20 Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose. Cellulosederivate sind als Schutzkolloid bevorzugt. Die Einsatzmenge der Schutzkolloide beträgt im allgemeinen 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

[0031] Die Polymerisation kann in Anwesenheit eines Puffersystems durchgeführt werden. Bevorzugt werden Puffersysteme, die den pH-Wert der Wasserphase bei Beginn der Polymerisation auf einen Wert zwischen 14 und 6, vorzugsweise zwischen 13 und 9 einstellen. Unter diesen Bedingungen liegen Schutzkolloide mit Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise als Salze vor. Auf diese Weise wird die Wirkung der Schutzkolloide günstig beeinflusst. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat- oder Boratsalze.

[0032] Das Verhältnis von organischer Phase zur Wasserphase beträgt bei der Polymerisation der gequollenen Saat 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:10.

30 [0033] Die Temperatur bei der Polymerisation des gequollenen Saatpolymerisates richtet sich nach der Zersetzungstemperatur des eingesetzten Initiators (aaa). Sie liegt im allgemeinen zwischen 50 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 55 und 130°C, besonders bevorzugt 60 bis 100°C. Die Polymerisation dauert 1 bis einige Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, beispielsweise 60°C begonnen wird und mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz die Reaktionstemperatur gesteigert wird. Auf diese
35 Weise läßt sich beispielsweise die Forderung nach sicherem Reaktionsverlauf und hohem Polymerisationsumsatz sehr gut erfüllen.

[0034] Nach der Polymerisation kann das Copolymerisat mit üblichen Methoden z.B. durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach ein oder mehreren Wäschen getrocknet und falls gewünscht gesiebt werden.

40 [0035] Die Umsetzung der Copolymerisate zum Anionenaustauscher erfolgt durch Chlormethylierung und anschließende Aminierung.

[0036] Zur Chlormethylierung wird vorzugsweise Chlormethylmethylether eingesetzt. Der Chlormethylmethylether kann in ungereinigter Form eingesetzt werden, wobei er als Nebenkomponenten beispielsweise Methylal und Methanol enthalten kann. Der Chlormethylmethylether wird im Überschuß eingesetzt und wirkt nicht nur als Reaktant sondern auch als Lösungs- und Quellmittel. Die Anwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels ist daher im allgemeinen nicht
45 erforderlich. Die Chlormethylierungsreaktion wird durch Zugabe einer Lewissäure katalysiert. Geeignete Katalysatoren sind z.B. Eisen(III)chlorid, Zinkchlorid, Zinn(IV)chlorid und Aluminiumchlorid. Die Reaktionstemperatur kann im Bereich von 40 bis 80°C liegen. Bei druckloser Fahrweise ist ein Temperaturbereich von 50 bis 60°C besonders günstig. Während der Reaktion können die flüchtigen Bestandteile, wie Salzsäure, Methanol, Methylal, Formaldehyd und teilweise Chlormethylmethylether durch Abdampfen entfernt werden. Zur Entfernung des Rest Chlormethylmethylether sowie
50 zur Reinigung des Chlormethylats kann mit Methylal, Methanol und schließlich mit Wasser gewaschen werden. Es hat sich gezeigt, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren im überschüssigen Chlormethylmethylether nur sehr wenig Polymerbestandteile enthalten sind. Polymerbestandteile die aus dem Copolymerisat herausgelöst wurden, sind unerwünscht, da sie die Rückführung und Wiederverwendung des überschüssigen Chlormethylmethylethers erschweren.

55 [0037] Zur Herstellung von schwachbasischen Anionenaustauschern wird das chlormethylierte Copolymerisat mit Ammoniak, einem primären Amin wie Methyl- oder Ethylamin oder einem sekundären Amin wie Dimethylamin umgesetzt.

[0038] Die Umsetzung mit tertiären Aminen führt zu starkbasischen Anionenaustauschern. Geeignete tertiären Amine sind Trimethylamin, Dimethylaminoethanol, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin.

[0039] Zur vollständigen Umsetzung des chlormethylierten Copolymerisates sind mindestens 1 mol Amin, bezogen auf 1 mol Chlor im Chlormethylat erforderlich. Bevorzugt wird ein leichter Aminüberschuß. Besonders bevorzugt sind 1,1 bis 1,3 mol Amin pro mol Chlor.

[0040] Die Aminierungsreaktion erfolgt in Anwesenheit von Wasser. Dabei erfüllt das Wasser verschiedene Aufgaben. Es ist Rührmedium, Reaktionsmedium, Lösemittel für das Amin und Quellmittel für den entstehenden Anionenaustauscher. Während der Aminierung nimmt das Harz kontinuierlich Wasser auf und quillt hierbei auf. Daher ist eine Mindestmenge an Wasser notwendig, um den Ansatz rührfähig zu halten. Es gibt keine besondere Obergrenze an Wasser. Allerdings sind sehr hohe Wassermengen ungünstig, da infolge der Verdünnung die Raum/Zeit-Ausbeute erniedrigt wird. Pro Gramm chlormethyliertes Copolymerisat sollen mindestens 1,5 Gramm, bevorzugt 2 bis 4 Gramm Wasser eingesetzt werden.

[0041] Das Reaktionsgemisch kann untergeordnete Mengen an Lösungsmittel, wie Alkohol enthalten. So ist es nicht störend, wenn ein methanolfeuchtes chlormethyliertes Copolymerisat eingesetzt wird. Vorzugsweise wird jedoch kein organisches Lösemittel zugesetzt.

[0042] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Aminierung in Gegenwart von im Wasser gelöstem anorganischem Salz durchgeführt. Geeignete Salze sind wasserlösliche Halogenide, Carbonate und Sulfate von Alkalimetallen wie Natrium und Kalium und von Erdalkalimetallen wie Magnesium und Calcium. Bevorzugt wird Natriumchlorid eingesetzt.

[0043] Das anorganische Salz wird in einer Menge von weniger als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge Wasser eingesetzt. Bevorzugt werden 1 bis 4,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-%, anorganisches Salz, bezogen auf die Gesamtmenge Wasser, eingesetzt. Die Gesamtmenge Wasser ergibt sich aus der Summe an zugesetztem Wasser und der in der wäßrigen Aminlösung eingebrachten Wassermenge.

[0044] Die Temperatur, bei der die Aminierung durchgeführt wird, kann im Bereich zwischen Raumtemperatur und 160°C liegen. Bevorzugt werden bei Temperaturen zwischen 70 und 120°C, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 70 und 110°C, verwandt.

[0045] Nach der Aminierung wird der erhaltene Anionenaustauscher mit Wasser gewaschen und anschließend in verdünnter Salzsäure (1 bis 10 %ig) bei Temperaturen von 20 bis 120°C, vorzugsweise von 50 bis 90°C behandelt. Das Produkt wird beispielsweise durch Absetzen lassen oder Filtrieren isoliert und zur weiteren Reinigung mit Wasser gewaschen.

[0046] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher auf bekanntem Wege durch Austausch des Chloridions gegen ein anderes Gegenion in andere Formen überführt werden.

[0047] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität und Reinheit aus. Sie zeigen auch nach längerem Gebrauch und vielfacher Regeneration keine Defekte an den Ionenaustauscherperlen und ein deutlich verringertes Ausbluten (Leaching) des Austauschers.

Beispiele

Untersuchungsmethoden:

Nicht verdampfbare lösliche Anteile von Saatpolymerisat

[0048] Zur Bestimmung der löslichen Anteile wurden 5 bis 7 g Saatpolymerisat in eine Extraktionshülse eingewogen und über Nacht in einer Soxhlet-Apparatur mit 800 ml Toluol extrahiert (Badtemperatur: 140°C). Das Extrakt wurde über eine Nutsche mit Schwarzbandfilter filtriert und am Rotationsverdampfer auf ca. 1 ml eingeeengt. Anschließend wurden 300 ml Methanol zugesetzt und im Vakuum am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Quellung von Saatpolymerisat

[0049] Die Quellung der Saatpolymerisate wurde in Toluol untersucht. Dazu wurden 10 ml getrocknetes, gesiebtes Perlpolymerisat in einem 100 ml-Standzylinder eingewogen. Der Standzylinder wurde mit dem Quellmittel auf 100 ml aufgefüllt und 10 bis 20 h stehen gelassen. Dabei wurde öfter geschüttelt und darauf geachtet, daß eventuell auftretende Luftblasen entweichen können. Das Volumen der gequollenen Schüttung wurde abgelesen und ergab V_1 . Der Quotient aus V_1 und dem Volumen der Schüttung aus nicht gequollenen Perlen V_0 ist definitionsgemäß der Quellungsindex (QI).

Anzahl perfekter Perlen nach Herstellung

[0050] 100 Perlen werden unter dem Mikroskop betrachtet. Ermittelt wird die Anzahl der Perlen, die Risse tragen

oder Absplitterungen zeigen. Die Anzahl perfekter Perlen ergibt sich aus der Differenz der Anzahl beschädigter Perlen zu 100.

Quellungsstabilitätstest

[0051] In eine Säule aus Polycarbonat-Kunststoff, Länge 540 mm, Durchmesser 19 mm, mit Siebeinsätzen im Kopf und Boden, Maschenweite 0,3 mm, werden 25 ml Anionenaustauscher in der Chloridform eingefüllt. Das Harz wird von unten 5 Minuten lang mit 500 ml entionisiertem Wasser gespült. Dann wird nacheinander mit 500 ml 4 gew.-%ige wäßrige Natronlauge, 500 ml entionisiertem Wasser, 500 ml 6 gew.-%ige Salzsäure und 500 ml entionisiertes Wasser behandelt, wobei die Natronlauge und die Salzsäure von oben in je 10 Minuten durch das Harz fließen und das entionisierte Wasser von unten in je 5 Minuten durch das Harz gepumpt wird. Die Behandlung erfolgt zeitgetaktet über ein Steuergerät. Ein Arbeitszyklus dauert 1 h. Es werden 20 Arbeitszyklen durchgeführt. Nach Ende der Arbeitszyklen werden von dem Harzmuster 100 Perlen ausgezählt. Ermittelt wird die Anzahl der perfekten Perlen, die nicht durch Risse oder Absplitterungen geschädigt sind.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0052] Entsprechend Beispiel 2 der DE-19 634 393 wurde ein Copolymerisat hergestellt. Dieses wurde nach der in Beispiel 9 der DE-19 634 393 beschriebenen Methode chlormethyliert. Dabei wurden aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches ca. 20 g Oligomere pro 1000 g Polymerisat mit einem Überschuß an Methanol gefällt. Das chlormethylierte Copolymerisat wurde nach der in Beispiel 10 der DE-19 634 393 beschriebenen Methode durch Aminierung mit Trimethylamin in einen starkbasischen Anionenaustauscher überführt.

Anzahl perfekter Perlen nach Herstellung	94/100
Anzahl perfekter Perlen nach Quellungsstabilitätstest	82/100

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

a) Herstellung eines Saatpolymerisates

[0053] In einem 4 l Glasreaktor werden 1960 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. Hierin werden 630 g einer mikroverkapselten Mischung aus 1,0 Gew.-% Divinylbenzol, 0,6 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Gemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 63 Gew.-% Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 97,9 Gew.-% Styrol gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Acrylamid/Acrylsäure-Copolymerisat besteht. Die mittlere Teilchengröße beträgt 231 µm. Die Mischung wird mit einer Lösung aus 2,4 g Gelatine, 4 g Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 100 mg Resorcin in 80 ml entionisiertem Wasser versetzt, langsam gerührt und unter Rühren 10 h bei 75°C polymerisiert. Anschließend wird durch Temperaturerhöhung auf 95°C auspolymerisiert. Der Ansatz wird über ein 32 µm-Sieb gewaschen und getrocknet. Man erhält 605 g eines kugelförmigen, mikroverkapselten Polymerisats mit glatter Oberfläche. Die Polymerisate erscheinen optisch transparent; die mittlere Teilehengröße beträgt 220 µm. Das Saatpolymerisat hat einen Volumen-Quellungsindex von 4,7 und lösliche Anteile von 0,45 %.

b) Herstellung eines Copolymerisates

[0054] In einem 4 l Glasreaktor werden 416,9 g Saatpolymerisat aus (a) und eine wäßrige Lösung aus 1100g entionisiertem Wasser, 3,6 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxid eingefüllt und die Rührgeschwindigkeit auf 220 upm (Umdrehungen pro Minute) eingestellt. Innerhalb von 30 min wird ein Gemisch aus 713,4 g Styrol, 56 g Divinylbenzol, 14 g Ethylstyrol (gemeinsam eingesetzt als handelsübliches Gemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80,0% Divinylbenzol) und 6,3 g Dibenzoylperoxid (75 gew.-%ig, wasserfeucht) als feed zugesetzt. Das Gemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Danach wird eine Lösung von 2,4 g Methylhydroxyethylcellulose in 120 g entionisiertem Wasser zugesetzt. Der Ansatz wird nun auf 63°C aufgeheizt und 11 Stunden bei dieser Temperatur belassen, anschließend wird 2 Stunden auf 95°C erwärmt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen gründlich über ein 40 µm-Sieb gewaschen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 18 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 1150 g eines kugelförmigen, Copolymerisats mit einer Teilchengröße von 370 µm.

c) Chlormethylierung des Copolymerisates

[0055] In einem 3 l Sulfierbecher wird eine Mischung aus 1600 g Monochlordimethylether, 165 g Methylal und 5 g Eisen(III)chlorid vorgelegt und anschließend 300 g Copolymerisat aus b) zugegeben. Das Gemisch wird 30 min bei Raumtemperatur stehen gelassen und in 3 h auf Rückflußtemperatur (55 bis 59°C) erhitzt. Anschließend rührt man weitere 1,75 h unter Rückfluß nach. Während der Reaktionszeit werden ca. 275 g Salzsäure und leichtsiedende Organika abgetrieben. Anschließend wird die dunkelbraune Reaktionssuspension abfiltriert, das erhaltene Produkt mit einer Mischung aus Methylal und Methanol, anschließend mit Methanol, dann mit entionisiertem Wasser, intensiv gewaschen. Man erhält 680 g wasserfeuchtes, chlormethyliertes Perlpolymerisat.

Chlorgehalt: 18,8 %.

Dabei wurden aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches ca. 8 bis 10 g Oligomere pro 1000 g Polymerisat mit einem Überschuß an Methanol gefällt.

100 ml nutschfeuchtes Chlormethylat wiegen 65,9 g. Sie enthalten 12,45 g Chlor entsprechend 0,351 mol.

d) Herstellung eines starkbasischen Ionenaustauschers

[0056] Im Autoklav werden 803 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. Darin löst man 19,4 g Natriumchlorid. Dazu werden 430 ml nutsch(wasser)feuchtes, chlormethyliertes Perlpolymerisat (entsprechend 283,4 g trockenes, chlormethyliertes Perlpolymerisat mit einem Chlorgehalt von 18,8 Gew.-%) und 276,6 g 40,4 gew.-%ige wäßrige Trimethylaminlösung gegeben. Die Suspension wird in 1,5 h auf 70°C erhitzt, weitere 2 Stunden bei 70°C gerührt, auf 80°C in 1 Stunde erhitzt und weitere 2 Stunden bei 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mutterlauge abgesaugt, das Harz wird mit 800 ml entionisiertem Wasser versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wird abgetrennt und durch 2000 ml 3 gew.-%ige wäßrige Salzsäure ersetzt. Die Suspension wird 4 h bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit abgetrennt, das Harz wird mit Wasser aufgenommen und in einer Säule von unten mit 6 Bettvolumina entionisiertem Wasser eluiert.

[0057] Man erhält 1208 ml Anionenaustauscherperlen in der Chloridform

Anzahl perfekter Perlen nach Herstellung	98/100
Anzahl perfekter Perlen nach Quellungsstabilitätstest	94/100

[0058] Sowohl unmittelbar nach Herstellung als auch nach dem Quellungsstabilitätstest sind mehr perfekte Perlen vorhanden als beim Vergleichsbeispiel.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

d) Herstellung eines starkbasischen Ionenaustauschers

[0059] Im Autoklav werden 1013 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. Darin löst man 40,5 g Natriumchlorid. Dazu werden 450 ml nutsch(wasser)feuchtes, chlormethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 2c (entsprechend 296,6 g trockenes, chlormethyliertes Perlpolymerisat mit einem Chlorgehalt von 18,8 Gew.-%) und 176 g Dimethylaminoethanol gegeben. Die Suspension wird in 3 h auf 110°C erhitzt und weitere 3 Stunden bei 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mutterlauge abgesaugt, das Harz wird mit 800 ml entionisiertem Wasser versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wird abgetrennt und durch 1254 ml 3 gew.-%ige wäßrige Salzsäure ersetzt. Die Suspension wird 4 h bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit abgetrennt, das Harz wird mit Wasser aufgenommen und in einer Säule von unten mit 6 Bettvolumina entionisiertem Wasser eluiert. Man erhält 1240 ml Anionenaustauscherperlen in der Chloridform.

Anzahl perfekter Perlen nach Herstellung	98/100
Anzahl perfekter Perlen nach Quellungsstabilitätstest	95/100

[0060] Sowohl unmittelbar nach Herstellung als auch nach dem Quellungsstabilitätstest sind mehr perfekte Perlen vorhanden als beim Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit durch

- a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wäßrigen Phase,
- b) Quellen des Saatpolymerisates in einem Monomergemisch aus Vinylmonomer, Vernetzer und Radikalstarter
- c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
- d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Chlormethylierung und Aminierung,

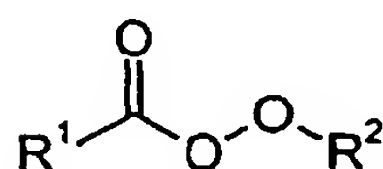
dadurch gekennzeichnet, daß das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat mit einem Quellungsindex von 2,5 bis 7,5 und mit einem Gehalt an nicht verdampfbaren, löslichen Anteilen von weniger als 1 Gew.-% ist.

2. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat, hergestellt aus

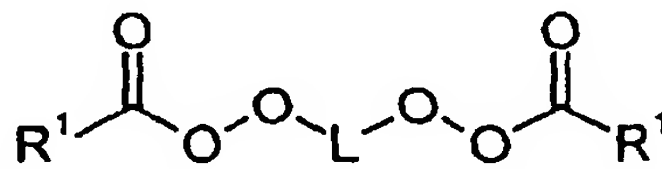
- i) 96,5 bis 99,0 Gew.-% Monomer,
- ii) 0,8 bis 2,5 Gew.-% Vernetzer und
- ii) 0,2 bis 1,0 Gew.-% aliphatischer Peroxyester als Polymerisationsinitiator,

ist.

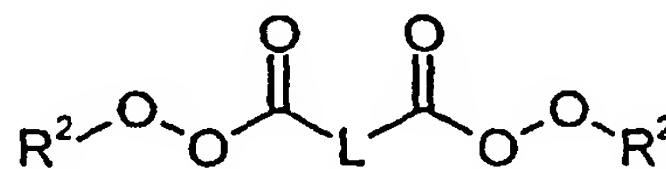
3. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der aliphatische Peroxyester den Formeln I, II oder III



Formel I



Formel II



Formel III

entspricht, worin

R¹ für einen Alkylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest mit bis zu 20 C-Atomen steht,

R² für einen verzweigten Alkylrest mit 4 bis 12 C-Atomen steht und

L für einen Alkylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen Cycloalkylenrest mit bis zu 20 C-Atomen steht.

4. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Anionenaustauschern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Saatpolymerisat mikroverkapselt ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminierung in Gegenwart von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Wasser, eines anorganischen Salzes erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 0966

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,Y	DE 196 34 393 A (BAYER AG) 5. März 1998 (1998-03-05) * Spalte 1, Zeile 58 - Zeile 63 * * Spalte 2, Zeile 32 - Zeile 34 * * Spalte 7, Zeile 43 - Zeile 46 *	1-5	B01J41/14 C08F257/00 C08F291/00
Y	EP 0 870 772 A (BAYER) 14. Oktober 1998 (1998-10-14) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 33; Ansprüche 1,3-5 * * Seite 4, Zeile 49 - Zeile 52 *	1-5	
P,Y	WO 99 54366 A (HOLZBRECHER MICHAEL ;BAYER AG (DE); LUETJENS HOLGER (DE); MARTIN G) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) * Anspruch 1 *	5	
E	EP 0 964 002 A (BAYER AF) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 50 * * Seite 4, Zeile 52 - Zeile 58 *	1-4	
A	US 4 585 800 A (S.H. MESSING) 29. April 1986 (1986-04-29) * Ansprüche 1,9 *	5	
A	EP 0 776 911 A (MITSUI CHEMICAL INDUSTRIES) 4. Juni 1997 (1997-06-04) * Anspruch 1 *	5	
A	EP 0 601 572 A (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) 15. Juni 1994 (1994-06-15)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Februar 2000	Prüfer Hilgenga, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1508 08.02 (P4/C08)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 0966

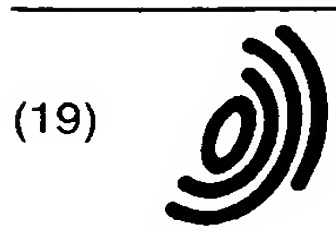
In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19634393 A	05-03-1998	CA 2213733 A	26-02-1998
		CN 1174847 A	04-03-1998
		EP 0826704 A	04-03-1998
		HU 9701440 A	28-08-1998
		JP 10087703 A	07-04-1998
		US 5834524 A	10-11-1998
EP 870772 A	14-10-1998	DE 19714827 A	15-10-1998
		CZ 9801093 A	14-10-1998
		HU 9800856 A	28-10-1998
		JP 10287705 A	27-10-1998
		US 5932152 A	03-08-1999
WO 9954366 A	28-10-1999	DE 19817679 A	28-10-1999
EP 964002 A	15-12-1999	DE 19826049 A	16-12-1999
US 4585800 A	29-04-1986	KEINE	
EP 776911 A	04-06-1997	JP 9150066 A	10-06-1997
		US 5726210 A	10-03-1998
EP 601572 A	15-06-1994	CA 2111022 A	11-06-1994
		DE 69314606 D	20-11-1997
		DE 69314606 T	07-05-1998
		JP 6228219 A	16-08-1994
		US 5637627 A	10-06-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 078 688 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(51) Int. Cl.⁷: **B01J 41/04**, B01J 41/14,
C02F 1/42, C08F 8/30

(21) Anmeldenummer: 00117272.5

(22) Anmeldetag: 16.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.08.1999 DE 19940864
12.11.1999 DE 19954393

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Klipper, Reinhold, Dr.**
50933 Köln (DE)
• **Strüver, Werner, Dr.**
51375 Leverkusen (DE)
• **Schnegg, Ulrich, Dr.**
51377 Leverkusen (DE)
• **Seidel, Rüdiger, Dr.**
51375 Leverkusen (DE)
• **Mitschker, Alfred, Dr.**
51519 Odenthal (DE)
• **Lütjens, Holger, Dr.**
51065 Köln (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von monodispersen Anionenaustauschern**

(57) Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen, monodispersen Anionenaustauschern und ihre Verwendung.

EP 1 078 688 A2

B schreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen, monodispersen Anionenaustauschern sowie ihre Verwendung.

5 **[0002]** Aus US-A 4 444 961 ist unter anderem ein Verfahren zur Herstellung monodisperser Anionenaustauscher bekannt. Hierbei werden haloalkylierte Polymere mit Alkylamin umgesetzt.

[0003] In der EP-A 0 046 535 wird unter Hinweis auf US-A 3 989 650 die Herstellung eines makroporösen stark basischen Anionenaustauschers einheitlicher Teilchengröße nach einem Direktverdünnungs- und Mikroverkapselungsverfahren beschrieben.

10 **[0004]** Das Perlpolymerisat wird dabei durch Umsetzung mit N-Acetoxymethylphthalimid und weiteren Umsetzungsschritten zu einem stark basischen Anionenaustauscher mit Trimethylammoniumgruppen umgesetzt.

[0005] Das in EP-A 0 046 535 beschriebene Verfahren hat verschiedene Nachteile.

15 a) Zum einen ist es umweltbelastend und nicht ressourcenschonend, da bei der Umsetzung zwangsweise Essigsäure freigesetzt wird, die abwasserbelastend ist und insgesamt ein wirtschaftliches Verfahren nicht ermöglicht. Zudem muss damit gerechnet werden, dass Reste der Essigsäure im Produkt verbleiben und dieses verunreinigen. Ferner können Reste der Essigsäure aus dem Anionenaustauscher an Flüssigkeiten abgegeben werden, die eigentlich zur Reinigung über die Anionenaustauscher filtriert werden.

20 b) Die Ausbeute an Anionenaustauscher Endprodukt in Liter pro eingesetztem Edukt ist ungenügend und kann nicht mehr wesentlich gesteigert werden.

c) Ferner ist die nutzbare Kapazität der Anionenaustauscher, also ihre Aufnahmefähigkeit für Anionen, nicht ausreichend hoch.

25 **[0006]** Aufgabe der Erfindung war also das Bereitstellen einer Methode zur Herstellung von monodispersen Anionenaustauschern, bevorzugt von monodispersen makroporösen Anionenaustauschern mit hoher mechanischer und osmotischer Stabilität der Perlen, einer erhöhten Aufnahmekapazität für Anionen bei gleichzeitig vermindertem Ressourceneinsatz zur Herstellung der Anionenaustauscher selbst, einer hohen Ausbeute bei ihrer Herstellung sowie einer hohen Reinheit der funktionellen basischen Gruppen. Außerdem sind die Produkte frei von einer Nachvernetzung.

30 **[0007]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung monodisperser Anionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man

35 a) Monomertröpfchen aus mindestens einer monovinylaromatischen Verbindung und mindestens einer polyvinylaromatischen Verbindung sowie gegebenenfalls einem Porogen und/oder gegebenenfalls einem Initiator oder einer Initiatorkombination, zu einem monodispersen, vernetzten Perlpolymerisat umsetzt,

b) dieses monodisperse, vernetzte Perlpolymerisat mit Phthalimidderivaten amidomethyliert,

40 c) das amidomethylierte Perlpolymerisat zu aminomethyliertem Perlpolymerisat umsetzt und

d) schließlich das aminomethylierte Perlpolymerisat alkyliert.

45 **[0008]** Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die amidomethylierten Perlpolymerisate aus Verfahrensschritt b), die aminomethylierten Verfahrensprodukte aus Verfahrensschritt c) aber auch die durch Alkylierung erhaltenen aminomethylierten Perlpolymerisate aus Verfahrensschritt d), die in Anionenaustauschern eingesetzt werden.

50 **[0009]** Überraschenderweise zeigen die gemäß vorliegender Erfindung hergestellten monodispersen, Anionenaustauscher eine höhere Ausbeute, eine geringere Belastung der Umwelt sowie eine höhere nutzbare Kapazität in der Anwendung, als die aus dem oben genannten Stand der Technik bekannten Harze.

[0010] Das monodisperse, vernetzte, vinylaromatische Grundpolymerisat gemäß Verfahrensschritt a) kann nach den aus der Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise werden solche Verfahren in US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US-A 4 419 245 oder WO 93/12167 beschrieben, deren Inhalte von der vorliegenden Anmeldung hinsichtlich des Verfahrensschrittes a) mit umfasst werden.

55 **[0011]** In Verfahrensschritt a) wird mindestens eine monovinylaromatische Verbindung und mindestens eine polyvinylaromatische Verbindung eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen zweier oder mehrerer monovinylaromatischer Verbindungen und Mischungen zweier oder mehrerer polyvinylaromatischer Verbindungen einzusetzen.

[0012] Als monovinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden in Verfahrensschritt

a) bevorzugt monoethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, Chlormethylstyrol, Acrylsäurealkylester und Methacrylsäurealkylester eingesetzt.

[0013] Besonders bevorzugt wird Styrol oder Mischungen aus Styrol mit den vorgenannten Monomeren eingesetzt.

[0014] Bevorzugte polyvinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind für Verfahrensschritt a) multifunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Divinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylaphtalin, 1,7-Octadien, 1,5-Hexadien, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder Allylmethacrylat.

[0015] Die polyvinylaromatischen Verbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 1-20 Gew.-%, vorzugsweise 2-12 Gew.-%, besonders bevorzugt 4-10 Gew.-%, bezogen auf das Monomer oder dessen Mischung mit weiteren Monomeren eingesetzt. Die Art der polyvinylaromatischen Verbindungen (Vernetzer) wird im Hinblick auf die spätere Verwendung des kugelförmigen Polymerisats ausgewählt. Divinylbenzol ist in vielen Fällen geeignet. Für die meisten Anwendungen sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthalten, ausreichend.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen in Verfahrensschritt a) mikroverkapselte Monomertröpfchen zum Einsatz.

[0017] Für die Mikroverkapselung der Monomertröpfchen kommen die für den Einsatz als Komplexkoazervate bekannten Materialien in Frage, insbesondere Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe.

[0018] Als natürliches Polyamid ist beispielsweise Getatine besonders gut geeignet. Diese kommt insbesondere als Koazervat und Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine mit synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von beispielsweise Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Besonders bevorzugt werden Acrylsäure und Acrylamid eingesetzt. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie beispielsweise Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden. Die Verkapselung von Monomertröpfchen mit Gelatine, gelatinehaltigen Koazervaten und gelatinehaltigen Komplexkoazervaten wird in der EP-A 0 046 535 eingehend beschrieben. Die Methoden der Verkapselung mit synthetischen Polymeren sind bekannt. Gut geeignet ist beispielsweise die Phasengrenzflächenkondensation, bei der eine im Monomertröpfchen gelöste Reaktivkomponente (beispielsweise ein Isocyanat oder ein Säurechlorid) mit einer zweiten, in der wässrigen Phase gelösten Reaktivkomponente (beispielsweise einem Amin), zur Reaktion gebracht wird.

[0019] Die gegebenenfalls mikroverkapselten Monomertröpfchen enthalten gegebenenfalls einen Initiator oder Mischungen von Initiatoren zur Auslösung der Polymerisation. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis (p-chlorbenzoyl)peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyoctat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril).

[0020] Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren-Mischung, angewendet.

[0021] Als weitere Zusätze in den gegebenenfalls mikroverkapselten Monomertröpfchen können gegebenenfalls Porogene verwendet werden, um im kugelförmigen Polymerisat eine makroporöse Struktur zu erzeugen. Hierfür sind organische Lösungsmittel geeignet, die das entstandene Polymerisat schlecht lösen bzw. quellen. Beispielhaft seien Hexan, Octan, Isooctan, Isododecan, Methylethylketon, Butanol oder Octanol und deren Isomeren genannt.

[0022] Als monodispers werden in der vorliegenden Anmeldung solche Stoffe bezeichnet, bei denen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% der Teilchen einen Durchmesser besitzen, der in dem Intervall mit der Breite von ± 10 % des häufigsten Durchmessers um den häufigsten Durchmesser herum liegt.

[0023] Zum Beispiel bei einem Stoff mit häufigstem Durchmesser von 0,5 mm liegen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,45 mm und 0,55 mm, bei einem Stoff mit häufigstem Durchmesser von 0,7 mm liegen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,7 mm und 0,63 mm.

[0024] Die Begriffe mikroporös oder gelförmig bzw. makroporös sind in der Fachliteratur bereits eingehend beschrieben worden.

[0025] Bevorzugte Perlpolymerisate im Sinne der vorliegenden Erfindung, hergestellt durch Verfahrensschritt a), weisen eine makroporöse Struktur auf.

[0026] Die Ausbildung monodisperser, makroporöser Perlpolymerisate kann beispielsweise durch Zusatz von Inertmaterialien (Porogene) zu der Monomermischung bei der Polymerisation erfolgen. Als solche sind vor allem organische Substanzen geeignet, die sich im Monomeren lösen, das Polymerisat aber schlecht lösen bzw. quellen (Fällmittel für Polymere) beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

[0027] In US-A 4 382 124 werden als Porogen beispielsweise Alkohole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen zur Herstel-

lung monodisperser, makroporöser Perlpolymerisate auf Styrol/Divinylbenzol-Basis eingesetzt. Ferner wird eine Übersicht der Herstellmethoden makroporöser Perlpolymerisate gegeben.

[0028] Das gegebenenfalls mikroverkapselte Monomertröpfchen kann gegebenenfalls auch bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf das Monomer) vernetztes oder unvernetztes Polymer enthalten. Bevorzugte Polymere leiten sich aus den vorgenannten Monomeren, besonders bevorzugt von Styrol, ab.

[0029] Die mittlere Teilchengröße der gegebenenfalls verkapselten Monomertröpfchen beträgt 10 - 1000 µm, vorzugsweise 100 - 1000 µm. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch zur Herstellung monodisperser kugelförmiger Polymerisate gut geeignet.

[0030] Bei der Herstellung der monodispersen Perlpolymerisate gemäß Verfahrensschritt a) kann die wässrige Phase gegebenenfalls einen gelösten Polymerisationsinhibitor enthalten. Als Inhibitoren im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit und Kaliumnitrit, Salze der phosphorigen Säure wie Natriumhydrogenphosphit sowie schwefelhaltige Verbindungen wie Natriumdithionit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumrhodanid und Ammoniumrhodanid. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Pyrogallol und Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere geeignete organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen. Hierzu gehören Hydroxylaminderivate wie beispielsweise N,N-Diethylhydroxylamin, N-Isopropylhydroxylamin sowie sulfonierte oder carboxylierte N-Alkylhydroxylamin- oder N,N-Dialkylhydroxylaminderivate, Hydrazinderivate wie beispielsweise N,N-Hydrazinodiessigsäure, Nitrosoverbindungen wie beispielsweise N-Nitrosophenylhydroxylamin, N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz oder N-Nitrosophenylhydroxylamin-Aluminiumsalz. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 - 1000 ppm (bezogen auf die wässrige Phase), vorzugsweise 10 - 500 ppm, besonders bevorzugt 10 - 250 ppm.

[0031] Die Polymerisation der gegebenenfalls mikroverkapselten Monomertröpfchen zum kugelförmigen, monodispersen Perlpolymerisat erfolgt, wie bereits oben erwähnt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Schutzkolloide in der wässrigen Phase. Als Schutzkolloide eignen sich natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, wie beispielsweise Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Hydroxyethylcellulose. Besonders gut geeignet ist Gelatine. Die Einsatzmenge der Schutzkolloide beträgt im allgemeinen 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die wässrige Phase, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

[0032] Die Polymerisation zum kugelförmigen, monodispersen Perlpolymerisat in Verfahrensschritt a) kann gegebenenfalls auch in Anwesenheit eines Puffersystems durchgeführt werden. Bevorzugt werden Puffersysteme, die den pH-Wert der wässrigen Phase bei Beginn der Polymerisation auf einen Wert zwischen 14 und 6, vorzugsweise zwischen 12 und 8 einstellen. Unter diesen Bedingungen liegen Schutzkolloide mit Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise als Salze vor. Auf diese Weise wird die Wirkung der Schutzkolloide günstig beeinflusst. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat- oder Boratsalze. Die Begriffe Phosphat und Borat im Sinne der Erfindung umfassen auch die Kondensationsprodukte der ortho-Formen entsprechender Säuren und Salze. Die Konzentration des Phosphats bzw. Borats in der wässrigen Phase beträgt 0,5 - 500 mmol/l, vorzugsweise 2,5 - 100 mmol/l.

[0033] Die Rührgeschwindigkeit bei der Polymerisation ist weniger kritisch und hat im Gegensatz zur herkömmlichen Perlpolymerisation keinen Einfluss auf die Teilchengröße. Es werden niedrige Rührgeschwindigkeiten angewandt, die ausreichen, die suspendierten Monomertröpfchen in Schwebelage zu halten und die Abführung der Polymerisationswärme zu unterstützen. Für diese Aufgabe können verschiedene Rührertypen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Gitterrührer mit axialer Wirkung.

[0034] Das Volumenverhältnis von verkapselten Monomertröpfchen zu wässriger Phase beträgt 1 : 0,75 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 6.

[0035] Die Polymerisationstemperatur richtet sich nach der Zerfallstemperatur des eingesetzten Initiators. Sie liegt im allgemeinen zwischen 50 bis 180°C, vorzugsweise zwischen 55 und 130°C. Die Polymerisation dauert 0,5 bis einige Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, beispielsweise 60°C begonnen wird und die Reaktionstemperatur mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz gesteigert wird. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise die Forderung nach sicherem Reaktionsverlauf und hohem Polymerisationsumsatz sehr gut erfüllen. Nach der Polymerisation wird das Polymerisat mit üblichen Methoden, beispielsweise durch Filtrieren oder Dekantieren, isoliert und gegebenenfalls gewaschen.

[0036] Im Verfahrensschritt b) wird zunächst das Amidomethylierungsreagens hergestellt. Dazu wird beispielsweise ein Phthalimid oder ein Phthalimiddesivat in einem Lösungsmittel gelöst und mit Formalin versetzt. Anschließend wird unter Wasserabspaltung hieraus ein Bis(phthalimido)ether gebildet. Bevorzugte Phthalimiddesivate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Phthalimid selber oder substituierte Phthalimide, beispielsweise Methylphthalimid.

[0037] Als Lösungsmittel kommen im Verfahrensschritt b) inerte Lösungsmittel zum Einsatz, die geeignet sind, das

Polymer zu quellen, bevorzugt chlorierte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Dichlorethan oder Methylenchlorid.

[0038] Im Verfahrensschritt b) wird das Perlpolymerisat mit Phthalimidderivaten kondensiert. Als Katalysator wird hierbei Oleum, Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid eingesetzt.

[0039] Verfahrensschritt b) wird bei Temperaturen zwischen 20 bis 120°C, bevorzugt 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 60 bis 90°C durchgeführt.

[0040] Die Abspaltung des Phthalsäurerestes und damit die Freilegung der Aminomethylgruppe erfolgt im Verfahrensschritt c) durch Behandeln des phthalimidomethylierten vernetzten Perlpolymerisates mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen eines Alkalihydroxids, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise 120 -190°C. Die Konzentration der Natronlauge liegt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger vernetzter Perlpolymerisate mit einer Substitution der aromatischen Kerne größer 1.

[0041] Das dabei entstehende aminomethylierte Perlpolymerisat wird schließlich mit vollentsalztem Wasser alkali-frei gewaschen.

[0042] Im Verfahrensschritt d) erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Anionenaustauscher durch Umsetzung des Aminomethylgruppen-haltigen monodispersen, vernetzten, vinylaromatischen Grundpolymerisates in Suspension mit Alkylierungsmitteln.

[0043] Bevorzugte Alkylierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Alkylhalogenide, Halogenalkohole, Alkylsulfate, Dialkylsulfate, Alkyloxide, Leuckart-Wallach-Reagenzien oder Kombinationen dieser Alkylierungsmittel untereinander bzw. nacheinander.

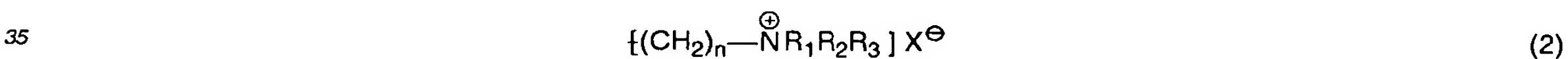
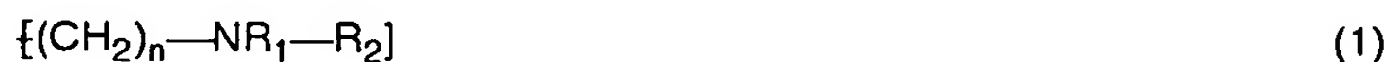
[0044] Besonders bevorzugt werden Chlormethan, Ethylenoxid, Propylenoxid sowie die Leuckert-Wallach-Reagenzien oder deren Kombination eingesetzt. Beispielhaft werden Leuckart- Wallach-Reagenzien in Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968, 8. Auflage, Seite 479 beschrieben.

[0045] Als Suspensionsmedium werden Wasser oder Mineralsäuren eingesetzt. Gegebenenfalls können aber auch in Abhängigkeit des gewünschten Produktes Basen zugesetzt werden. Bevorzugt wird Wasser eingesetzt. Als Basen kommen gegebenenfalls Natronlauge, Kalilauge oder basische, jedoch nicht nucleophile Amine in Frage.

[0046] Der Verfahrensschritt d) wird durchgeführt bei Temperaturen von 20 bis 150°C, bevorzugt von 40 bis 110°C. Verfahrensschritt d) wird bei Drücken von Normaldruck bis 6 bar, bevorzugt bei Normaldruck bis 4 bar durchgeführt.

[0047] Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten monodispersen Anionenaustauscher.

[0048] Bevorzugt entstehen durch das erfindungsgemäße Verfahren monodisperse Anionenaustauscher mit den funktionellen Gruppen die sich während des Verfahrensschritts d) ausbilden:



worin

R₁ für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Alkoxyalkylgruppe steht,

R₂ für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe steht,

R₃ für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe steht,

n für eine Zahl 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 steht und

X für ein anionisches Gegenion, bevorzugt für Cl[⊖], Br[⊖], OH[⊖], NO₃[⊖] oder SO₄²⁻ steht.

[0049] In den Resten R₁, R₂ und R₃ steht Alkoxy bzw. Alkyl jeweils bevorzugt für 1 bis 6 Kohlenstoffatome.

[0050] In den erfindungsgemäßen monodispersen Anionenaustauschern trägt jeder aromatische Kern bevorzugt 0,1 bis 2 der obengenannten funktionellen Gruppen (1), (2).

[0051] Die erfindungsgemäß hergestellten Anionenaustauscher werden eingesetzt

- zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen

- zur Entfernung von Anionen aus Kondensaten

- zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen,

- zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser.

[0052] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher eingesetzt werden zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern in der chemischen Industrie und Elektronikindustrie, insbesondere zur Herstellung von Reinstwasser.

[0053] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensaten eingesetzt werden.

B ispiele

B ispiel 1

a) Herstellung des monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

[0054] In einem 10 l Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefügt und durchmischt. Die Mischung wird auf 25°C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g von mikroverkapselten Monomertröpfchen mit enger Teilchengrößenverteilung aus 3,6 Gew.-% Divinylbenzol und 0,9 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80 % Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 56,2 Gew.-% Styrol und 38,8 Gew.-% Isododekan (technisches Isomerengemisch mit hohem Anteil an Pentamethylheptan) gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugesetzt. Die mittlere Teilchengröße der Monomertöpfchen beträgt 460 µm.

[0055] Der Ansatz wird unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei 25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wird abgekühlt, über ein 32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 1893 g eines kugelförmigen Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 440 µm, enger Teilchengrößenverteilung und glatter Oberfläche.

[0056] Das Polymerisat ist in der Aufsicht kreidig weiß und weist eine Schüttdichte von ca. 370 g/l auf.

1b) Herstellung des amidomethylierten Perlpolymerisates

[0057] Bei Raumtemperatur werden 2400 ml Dichlorethan, 595 g Phthalimid und 413 g 30,0 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 43,6 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C wird 174,4 g 65 %iges Oleum zudosiert, anschließend 300,0 g monodisperses Perlpolymerisat gemäß Verfahrensschritt 1a). Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, vollentsalztes Wasser wird zudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

[0058] Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat : 1820 ml

[0059] Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff : 75,3 Gew.-%; Wasserstoff: 4,6 Gew.-%; Stickstoff: 5,75 Gew.-%;

1c) Herstellung des aminomethylierten Perlpolymerisates

[0060] Zu 1770 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus Beispiel 1b) werden 851 g 50 gew.-%ige Natronlauge und 1470 ml vollentsalztes Wasser bei Raumtemperatur hinzudosiert. Die Suspension wird auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

[0061] Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat : 1530 ml

Als Gesamtausbeute - hochgerechnet - ergeben sich 1573 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 78,2 Gew.-%; Stickstoff: 12,25 Gew.-%; Wasserstoff: 8,4 Gew.-%.

Menge an Aminomethylgruppen in mol pro Liter aminomethyliertem Perlpolymerisat: 2,13

EP 1 078 688 A2

Menge an Aminomethylgruppen in mol in der Gesamtausbeute von aminomethyliertem Perlpolymerisat: 3,259

[0062] Im statistischen Mittel wurden pro aromatischem Kern, - herrührend aus den Styrol und Divinylbenzoleinheiten - 1,3 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert -.

1d) Herstellung eines monodispersen schwachbasischen Anionenaustauschers mit Dimethylaminomethylgruppen

[0063] Bei Raumtemperatur werden zu 1330 ml aminomethyliertem Perlpolymerisat aus Beispiel 1c) 1995 ml vollentsalztes Wasser und 627 g 29,8 gew.-%ige Formalinlösung hinzudosiert. Der Ansatz wird auf 40°C erwärmt. Anschließend wird in 2 Stunden auf 97°C erwärmt. Hierbei werden insgesamt 337 g 85 gew.-%ige Ameisensäure hinzudosiert. Anschließend wird der pH Wert mit 50 gew.-%iger Schwefelsäure innerhalb von 1 Stunde auf pH 1 eingestellt. Bei pH 1 wird 10 Stunden nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird das Harz mit vollentsalztem Wasser gewaschen und mit Natronlauge von Sulfat befreit und in die OH-Form überführt.

Ausbeute an Harz mit Dimethylaminogruppen : 1440 ml

Als Gesamtausbeute - hochgerechnet - ergeben sich 1703 ml

Das Produkt enthält 2,00 mol / Liter Harz Dimethylaminogruppen.

Die Gesamtmenge an Dimethylaminogruppen in mol in der Gesamtausbeute an Produkt mit Dimethylaminogruppen beträgt 3,406.

Beispiel 2

Herstellung eines monodispersen mittelstarkbasischen Anionenaustauschers mit Dimethylaminomethylgruppen sowie Trimethylaminomethylgruppen

[0064] Bei Raumtemperatur werden 1220 ml Dimethylaminomethylgruppen tragendes Perlpolymerisat aus Beispiel 1d), 1342 ml vollentsalztes Wasser und 30,8 g Chlormethan vorgelegt. Der Ansatz wird auf 40°C erwärmt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

[0065] Ausbeute an Dimethylaminomethyl - sowie Trimethylaminomethylgruppen tragendem Harz : 1670 ml

[0066] Als Gesamtausbeute hochgerechnet ergeben sich 2331 ml.

[0067] Von den Stickstoffatom-tragenden Gruppen des Produktes liegen 24,8 % als Trimethylaminomethylgruppen und 75,2 % als Dimethylaminomethylgruppen vor.

Die nutzbare Kapazität des Produktes beträgt: 1,12 mol/ Liter Harz.

Stabilität des Harzes im Originalzustand: 98 perfekte Perlen von 100

Stabilität des Harzes nach dem Walztest: 96 perfekte Perlen von 100

Stabilität des Harzes nach dem Quellungsstabilitätstest: 98 perfekte Perlen von 100

[0068] 94 Volumenprozent der Perlen des Endproduktes besitzen eine Größe zwischen 0,52 und 0,65 mm.

Beispiel 3

Herstellung eines monodispersen starkbasischen Anionenaustauschers mit Hydroxyethyldimethylaminomethylgruppen

[0069] 1230 ml des nach Beispiel 1d) hergestellten Harzes mit Dimethylaminomethylgruppen sowie 660 ml vollentsalztes Wasser werden vorgelegt. Dazu werden in 10 Minuten 230,5 g 2- Chlorethanol dosiert. Der Ansatz wird auf 55°C erhitzt. Durch Zupumpen von 20 gew.-%iger Natronlauge wird ein pH Wert von 9 eingestellt. Es wird 3 Stunden bei pH 9 gerührt, anschließend wird der pH Wert auf 10 mit Natronlauge eingestellt und weitere 4 Stunden bei pH 10 gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt in einer Säule mit vollentsalztem Wasser gewaschen, und dann werden 3 Bettvolumen 3 gew.-%iger Salzsäure überfiltriert.

[0070] Ausbeute : 1980 ml

Die nutzbare Kapazität des Produktes beträgt: 0,70 mol/ Liter Harz.

Stabilität des Harzes im Originalzustand: 96 perfekte Perlen von 100

Stabilität des Harzes nach dem Walztest: 70 perfekte Perlen von 100

Stabilität des Harzes nach dem Quellungsstabilitätstest: 94 perfekte Perlen von 100

[0071] 94 Volumenprozent der Perlen des Endproduktes besitzen eine Größe zwischen 0,52 und 0,65 mm.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung monodisperser basischer Anionenaustauscher auf Basis eines Perlpolymerisates nach dem in der EP-A 0 046 535 unter Hinweis auf US-A 3 989 650 dargestellten Verfahren

4a) Perlpolymerisat-Herstellung analog zu Beispiel 1a)

4b) Herstellung des amidomethylierten Perlpolymerisates

[0072] Bei Raumtemperatur werden 2400 ml Dichlorethan, 595 g Phthalimid und 413 g 30,0 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt.

[0073] Es wird auf 60°C abgekühlt. Dann werden in 30 Minuten 454 g Essigsäureanhydrid hinzudosiert. Es wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und weitere 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

[0074] Der Ansatz wird auf 60°C abgekühlt. Es werden 300 g Perlpolymerisat gemäß Beispiel 1a) hinzudosiert. Es wird auf Rückflusstemperatur (ca. 90°C) erhitzt und in 4 Stunden bei dieser Temperatur 210 g Schwefelsäure hinzudosiert.

[0075] Anschließend wird weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, vollentsalztes Wasser wird hinzu dosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

[0076] Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat: 1250 ml

[0077] Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 78,5 Gew.-%; Wasserstoff: 5,3 Gew.-%; Stickstoff: 4,85 Gew.-%;

4c) Herstellung des aminomethylierten Perlpolymerisates

[0078] Zu 1200 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus Beispiel 4b) werden 505 g 50 gew.-%ige Natronlauge und 1110 ml vollentsalztes Wasser bei Raumtemperatur hinzudosiert. Die Suspension wird auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

[0079] Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat: 950 ml

Als Gesamtausbeute - hochgerechnet - ergeben sich 990 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 82,5 Gew.-%; Stickstoff: 7,65 Gew.-%; Wasserstoff: 8,2 Gew.-%.

Menge an Aminomethylgruppen in mol pro Liter aminomethylierten Perlpolymerisats: 1,93

Menge an Aminomethylgruppen in mol in der Gesamtausbeute von aminomethyliertem Perlpolymerisat: 1,83

[0080] Im statistischen Mittel wurden pro aromatischem Kern - herrührend aus den Styrol und Divinylbenzoleinheiten - 0,79 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert - Substitutionsgrad der aromatischen Kerne durch Aminomethylgruppen.

4d) Herstellung eines monodispersen schwachbasischen Anionenaustauschers mit Dimethylaminomethylgruppen

[0081] Bei Raumtemperatur werden zu 780 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 4c) 1170 ml vollentsalztes Wasser und 333 g 29,8 gew.-%ige Formalinlösung dosiert. Der Ansatz wird auf 40°C erwärmt. Anschließend wird in 2 Stunden auf 97°C erwärmt. Hierbei werden insgesamt 179,2 g Ameisensäure 85 gew.-%ig hinzu dosiert. Anschließend wird der pH Wert mit 50 gew.-%iger Schwefelsäure innerhalb von 1 Stunde auf pH 1 eingestellt. Bei pH 1 wird 10 Stunden nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird das Harz mit vollentsalztem Wasser gewaschen und mit Natronlauge von Sulfat befreit und in die OH-Form überführt.

Ausbeute an Harz mit Dimethylaminogruppen : 1050 ml

Als Gesamtausbeute - hochgerechnet - ergeben sich 1333 ml

Das Produkt enthält 1,87 mol / Liter Harz Dimethylaminogruppen.

Menge an Dimethylaminogruppen in mol in der Gesamtausbeute an dimethylaminomethylgruppentragendem Harz : 2,493.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

5d) Herstellung eines monodispersen mittelstarkbasischen Anionenaustauschers auf Basis eines Perlpolymerisates mit Dimethylaminomethylgruppen sowie Trimethylaminomethylgruppen

[0082] Bei Raumtemperatur werden 700 ml Dimethylaminomethylgruppen tragendes Perlpolymerisat aus Beispiel 4d), 780 ml vollentsalztes Wasser und 16,5 g Chlormethan vorgelegt. Der Ansatz wird auf 40°C erwärmt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Ausbeute an Dimethylaminomethyl - sowie Trimethylaminomethylgruppen tragendem Harz : 951 ml

[0083] Als Gesamtausbeute hochgerechnet ergeben sich 1811 ml.

[0084] Von den Stickstoffatom-tragenden Gruppen des Produktes liegen 24,3 % als Trimethylaminomethylgruppen und 75,7 % als Dimethylaminomethylgruppen vor.

Die nutzbare Kapazität des Produktes beträgt: 0,82 mol/ Liter Harz.

Stabilität des Harzes im Originalzustand: 97 perfekte Perlen von 100

Stabilität des Harzes nach dem Walztest : 94 perfekte Perlen von 100

Stabilität des Harzes nach dem Quellungsstabilitätstest: 96 perfekte Perlen von 100

[0085] 94 Volumenprozent der Perlen des Endproduktes besitzen eine Größe zwischen 0,52 und 0,65 mm.

Untersuchungsmethoden:

Anzahl perfekter Perlen nach Herstellung

[0086] 100 Perlen werden unter dem Mikroskop betrachtet. Ermittelt wird die Anzahl der Perlen, die Risse tragen oder Absplitterungen zeigen. Die Anzahl perfekter Perlen ergibt sich aus der Differenz der Anzahl beschädigter Perlen zu 100.

B stimmung der Stabilität des Harzes nach dem Walztest

[0087] Das zu prüfende Perlpolymerisat wird in gleichmäßiger Schichtdicke zwischen zwei Kunststofftücher verteilt. Die Tücher werden auf eine feste, waagrecht angebrachte Unterlage gelegt und in einer Walzapparatur 20 Arbeitstakten unterworfen. Ein Arbeitstakt besteht aus einer vor und zurück durchgeführten Walzung. Nach dem Walzen werden an repräsentativen Mustern an 100 Perlen durch Auszählen unter dem Mikroskop die Anzahl der unversehrten Perlen ermittelt.

Quellungsstabilitätstest

[0088] In eine Säule werden 25 ml Anionenaustauscher in der Chloridform eingefüllt. Nacheinander werden 4 gew.-%ige wässrige Natronlauge, vollentsalztes Wasser, 6 gew.-%ige Salzsäure und nochmals voll entsalztes Wasser in die Säule gegeben, wobei die Natronlauge und die Salzsäure von oben durch das Harz fließen und das Edewasser von unten durch das Harz gepumpt wird. Die Behandlung erfolgt zeitgetaktet über ein Steuergerät. Ein Arbeitszyklus dauert 1h. Es werden 20 Arbeitszyklen durchgeführt. Nach Ende der Arbeitszyklen werden von dem Harzmuster 100 Perlen ausgezählt. Ermittelt wird die Anzahl der perfekten Perlen, die nicht durch Risse oder Absplitterungen geschädigt sind.

Nutzbare Kapazität von stark basischen und mittelstark basischen Anionenaustauschern

[0089] 1000 ml Anionenaustauscher in der Chloridform, d.h. das Stickstoffatom trägt als Gegenion Chlorid, werden in eine Glassäule gefüllt. 2500 ml 4 gew.-%ige Natronlauge werden über das Harz in 1 Stunde filtriert. Anschließend wird mit 2 Litern entbastem d.h. entkationisiertem Wasser gewaschen. Dann wird über das Harz mit einer Geschwindigkeit von 10 Litern pro Stunde Wasser mit einer Gesamtanionenhärte von 25 Grad deutscher Härte filtriert. Im Eluat werden die Härte sowie die Restmenge an Kieselsäure analysiert. Bei einem Rest-Kieselsäuregehalt von $\geq 0,1$ mg/l ist die Beladung beendet.

[0090] Aus der Menge Wasser, die über das Harz filtriert wird, der Gesamtanionenhärte des überfiltrierten Wassers sowie der Menge an eingebautem Harz wird ermittelt wieviel Gramm CaO pro Liter Harz aufgenommen werden. Die Grammmenge an CaO stellt die nutzbare Kapazität des Harzes in der Einheit Gramm CaO pro Liter Anionenaustauscher

dar.

Volumenspiel Chlorid / OH - Form

5 [0091] 100 ml basische Gruppen tragender Anionenaustauscher werden mit vollentsalztem Wasser in eine Glassäule gespült. Es werden in 1 Stunde und 40 Minuten 1000 ml 3 gew.-%ige Salzsäure überfiltriert. Anschließend wird das Harz mit vollentsalztem Wasser chloridfrei gewaschen. Das Harz wird in ein Stampfvolumeter unter vollentsalztem Wasser gespült und bis zur Volumenkonstanz eingerüttelt - Volumen V 1 des Harzes in der Chloridform.

10 [0092] Das Harz wird wiederum in die Säule überführt. Es werden 1000 ml 2 gew.-%ige Natronlauge überfiltriert. Anschließend wird das Harz mit vollentsalztem Wasser bis auf einen pH Wert von 8 im Eluat alkalifrei gewaschen. Das Harz wird in ein Stampfvolumeter unter vollentsalztem Wasser gespült und bis zur Volumenkonstanz eingerüttelt - Volumen V2 des Harzes in der freien Basenform - (OH - Form).

Berechnung : $V1 - V2 = V3$

15 $V3 : V1/100 = \text{Quellungsspiel Chlorid / OH - Form in \%}$

Bestimmung der Menge an basischen Aminomethylgruppen im aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisat

20 [0093] 100 ml des aminomethylierten Perlpolymerisates werden auf dem Stampfvolumeter eingerüttelt und anschließend mit vollentsalztem Wasser in eine Glassäule gespült. In 1 Stunde und 40 Minuten werden 1000 ml 2 gew.-%ige Natronlauge überfiltriert. Anschließend wird vollentsalztes Wasser überfiltriert bis 100 ml Eluat mit Phenolphthalein versetzt einen Verbrauch an 0,1 n (0,1 normaler) Salzsäure von höchstens 0,05 ml haben.

25 [0094] 50 ml dieses Harzes werden in einem Becherglas mit 50 ml vollentsalztem Wasser und 100 ml 1n Salzsäure versetzt. Die Suspension wird 30 Minuten gerührt und anschließend in eine Glassäule gefüllt. Die Flüssigkeit wird abgelassen. Es werden weitere 100 ml 1n Salzsäure über das Harz in 20 Minuten filtriert. Anschließend werden 200 ml Methanol überfiltriert. Alle Eluate werden gesammelt und vereinigt und mit 1n Natronlauge gegen Methylorange titriert.

[0095] Die Menge an Aminomethylgruppen in 1 Liter aminomethyliertem Harz errechnet sich nach folgender Formel: $(200 - V) \cdot 20 = \text{mol Aminomethylgruppen pro Liter Harz}$.

B stimmung des Substitutionsgrades der aromatischen Kerne des vernetzten Perlpolymerisates durch Aminom thylgruppen

35 [0096] Die Menge Aminomethylgruppen in der Gesamtmenge des aminomethylierten Harzes wird nach obiger Methode bestimmt.

[0097] Aus der Menge an eingesetztem Perlpolymerisat - A in Gramm - wird durch Division mit dem Molekulargewicht die in dieser Menge vorliegende Molmenge an Aromaten errechnet.

[0098] Beispielsweise werden aus 300 Gramm Perlpolymerisat 950 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat hergestellt mit einer Menge von 1,8 mol/l Aminomethylgruppen.

40 [0099] 950 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat enthalten 2,82 mol Aromaten.

[0100] Pro Aromat liegen dann $1,8 / 2,81 = 0,64$ mol Aminomethylgruppen vor.

[0101] Der Substitutionsgrad der aromatischen Kerne des vernetzten Perlpolymerisates durch Aminomethylgruppen beträgt 0,64.

Tabelle 1

Kenndaten zur Herstellung von Anionenaustauschern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie in Vergleichsversuchen nach EP-A 0 046 535 bzw. US-A 3 989 650

Beispiel	Ausbeute Verfahren sschritt b)	Substitutions- grad der aro- matischen Kerne des Perlpolymeri- sates mit Amino- methyl- gruppen	Gesamtmenge an Aminomethyl- gruppen in Verfahrens- schritt c) in mol	Ausbeute an Produkt mit Dimethyl- amino- methyl- gruppen in ml/g Perl- polymerisat	Ausbeute an Produkt mit Di- methyl- und Trimethyl- aminomethyl- gruppen in ml/g Perlpoly- merisat	Nutzbare Kapazität in mol/l Harz Beispiel 2 gegen Beispiel 5
Erfindungs- gemäß Bei- spiel 1 und 2	5,24	1,30	3,351	5,68	7,77	1,12
Vergleichsbei- spiel nach EP-A 0 046 535 bzw. US-A 3 989 650 Beispiel 4 und 5	3,30	0,79	1,909	4,44	5,98	0,82

[0102] Es zeigt sich überraschenderweise, dass das erfindungsgemäße Verfahren im Vergleich zu den in EP-A 0 046 535 bzw. US-A 3 989 650 beschriebenen Verfahren die Herstellung von Anionenaustauschern unterschiedlicher Basizität in höherer Ausbeute, mit einer größeren Menge an stickstoffhaltigen Gruppen pro aromatischem Kern, mit einem höheren Aufnahmevermögen für Anionen unterschiedlicher Art in einem abwasserarmen Verfahren ermöglicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung monodisperser Anionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) Monomertröpfchen aus mindestens einer monovinylaromatischen Verbindung und mindestens einer polyvinylaromatischen Verbindung zu einem monodispersen, vernetzten Perlpolymerisat umsetzt,
 - b) dieses monodisperse, vernetzte Perlpolymerisat mit Phthalimidderivaten amidomethyliert,
 - c) das amidomethylierte Perlpolymerisat zu aminomethyliertem Perlpolymerisat umsetzt und

d) das aminomethylierte Perlpolymerisat alkyliert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomertröpfchen mit einem Komplexkoazervat mikroverkapselt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt a) in Gegenwart eines Schutzkolloids durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt a) in Gegenwart mindestens eines Initiators durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomertröpfchen Porogene enthalten und nach der Polymerisation makroporöse, vernetzte Perlpolymerisate bilden.
6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt a) ein Polymerisationsinhibitor eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloide Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als monovinylaromatische Verbindungen monoethylenisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als polyvinylaromatische Verbindungen Divinylbenzol, Divinylnaphthalin, Trivinylbenzol, Divinylnaphthalin, Trivinylbenzol, 1,7-Octadien, 1,5-Hexadien, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder Allylmethacrylat eingesetzt werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Initiator Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis-(p-chlorbenzoyl)peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyoctat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,5-Bis-(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis-(2-methylisobutyronitril) eingesetzt werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt b) zunächst ein Phthalimidoether gebildet wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Phthalimidoether aus Phthalimid oder seinen Derivaten und Formalin hergestellt wird.
13. Verfahren gemäß der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion des Phthalimidoethers mit dem Perlpolymerisat in Gegenwart von Oleum, Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid stattfindet.
14. Monodisperse Anionenaustauscher hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.
15. Monodisperse Anionenaustauscher gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine makroporöse Struktur aufweisen.
16. Monodisperse Anionenaustauscher gemäß der Ansprüche 14 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass diese die funktionellen Gruppen



oder



worin

R₁ für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Alkoxyalkylgruppe steht,

R₂ für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe steht,

R₃ für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe steht,

n für eine ganze Zahl 1 bis 5 steht und

X für ein anionisches Gegenion steht,

tragen.

17. Verwendung der monodispersen Anionenaustauscher gemäß der Ansprüche 14 bis 16 zur Entfernung von Anionen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten.

18. Verfahren zur Entfernung von Anionen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass man monodisperse Anionenaustauscher gemäß der Ansprüche 14 bis 16 einsetzt.

19. Verwendung der monodispersen Anionenaustauscher gemäß der Ansprüche 14 bis 16 zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie und der Elektronik-Industrie.

20. Verfahren zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie und der Elektronik-Industrie, dadurch gekennzeichnet, dass man monodisperse Anionenaustauscher gemäß der Ansprüche 14 bis 16 einsetzt.

21. Verwendung der monodispersen Anionenaustauscher gemäß der Ansprüche 14 bis 16 zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man diese in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern einsetzt.

22. Verfahren zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man monodisperse Anionenaustauscher gemäß der Ansprüche 14 bis 16 in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern einsetzt.

23. Kombinationen von monodispersen Anionenaustauschern gemäß der Ansprüche 14 bis 16 mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate.

24. Amidomethylierte Perlpolymerisate hergestellt nach den Verfahrensschritten a) und b) gemäß Anspruch 1.

25. Aminomethylierte Perlpolymerisate hergestellt nach den Verfahrensschritten a), b) und c) gemäß Anspruch 1.

